

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-117907

(43)Date of publication of application : 19.04.2002

(51)Int.CI.

H01M 10/40

H01M 4/02

H01M 4/58

(21)Application number : 2000-308302

(71)Applicant : SONY CORP

(22)Date of filing : 06.10.2000

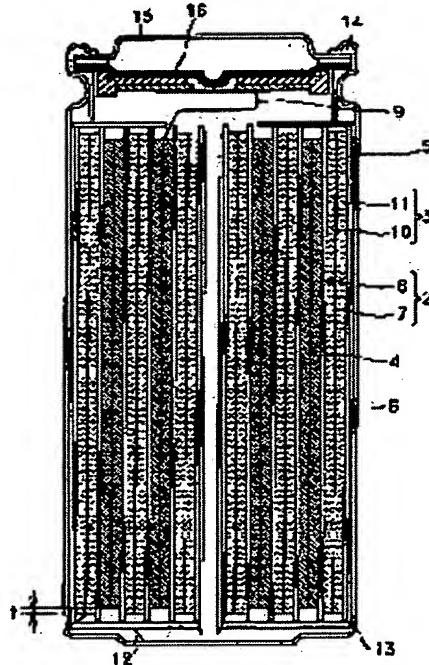
(72)Inventor : OKAWA TAKASHI
HOSOYA MAMORU
KUYAMA JUNJI
FUKUSHIMA GEN

(54) NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To avoid leakage and fracture due to an internal pressure rise while securing apparent volume energy density of a battery.

SOLUTION: A compound having an olivinic crystalline structure and represented by the formula $LixFe1-yMyPO_4$ (M is one or more kinds from among Mn, Cr, Co, Cu, Ni, V, Mo, Ti, Zn, Al, Ga, Mg, B, or Nb; and $0.05 \leq x \leq 1.2$, $0 \leq y \leq 0.8$) is used as a positive electrode active material. Void volume inside a container is provided at not less than 0.14 cc and not more than 3.3 cc per capacity of 1 Ah by adjusting electrolyte volume.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 27.08.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

BEST AVAILABLE COPY

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-117907

(P2002-117907A)

(43)公開日 平成14年4月19日 (2002.4.19)

(51)Int.Cl.
H 01 M 10/40
4/02
4/58

識別記号

F I
H 01 M 10/40
4/02
4/58

テマコード(参考)
Z 5 H 0 2 9
C 5 H 0 5 0

審査請求 未請求 請求項の数4 OL (全11頁)

(21)出願番号 特願2000-308302(P2000-308302)

(22)出願日 平成12年10月6日 (2000.10.6)

(71)出願人 000002185
ソニー株式会社
東京都品川区北品川6丁目7番35号
(72)発明者 大川 剛史
東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内
(72)発明者 畑谷 守
東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内
(74)代理人 100067736
弁理士 小池 晃 (外2名)

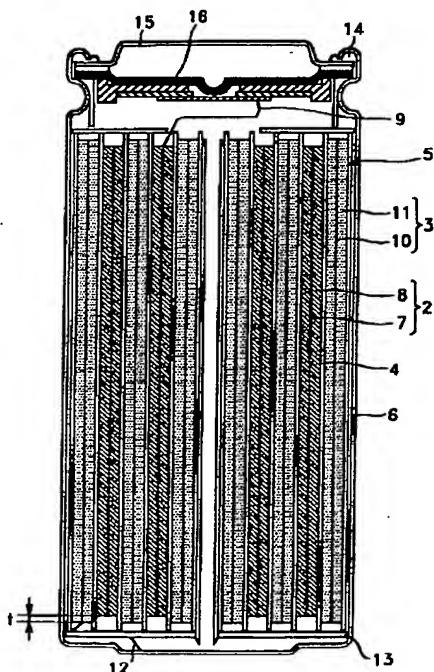
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 非水電解液二次電池

(57)【要約】

【課題】 電池の見かけの体積エネルギー密度を確保しながら、内圧上昇による漏液や破損を回避する。

【解決手段】 オリビン型結晶構造を有し一般式 $L_i x F e_{1-x} M_y P O_4$ (ただし、MはMn、Cr、Co、Cu、Ni、V、Mo、Ti、Zn、Al、Ga、Mg、B、Nbの少なくとも1種以上を表し、 $0.05 \leq x \leq 1.2$ 、 $0 \leq y \leq 0.8$) で表される化合物を正極活性質として用いる。その上で、電解液量を調整することにより、容器内の空隙量を容量1Ah当たり0.14cc以上、3.3cc以下とする。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 オリビン型結晶構造を有し一般式 $Li_xFe_{1-x}M_yPO_4$ (ただし、MはMn、Cr、Co、Cu、Ni、V、Mo、Ti、Zn、Al、Ga、Mg、B、Nbの少なくとも1種以上を表し、 $0.05 \leq x \leq 1.2$ 、 $0 \leq y \leq 0.8$) で表される化合物を含む正極活物質を用いた正極と、負極と、電解液とが容器内に収納されてなり。

上記電解液量を調整することにより、容器内に容量1Ah当たり0.14cc以上、3.3cc以下の空隙が設けられていることを特徴とする非水電解液二次電池。

【請求項2】 上記正極活物質は、上記化合物と炭素材料との複合体を含有することを特徴とする請求項1記載の非水電解液二次電池。

【請求項3】 上記負極は、負極活物質として炭素材料を含むことを特徴とする請求項1記載の非水電解液二次電池。

【請求項4】 帯状の正極材と負極材とがセパレータを介して積層され、且つ複数回巻回されて電池素子とされ、当該電池素子が容器である電池缶内に収納されることを特徴とする請求項1記載の非水電解液二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、オリビン型リチウムリン酸化物を正極活物質として用いた非水電解液二次電池に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 近年、種々の電子機器の飛躍的進歩とともに、長時間便利に、かつ経済的に使用できる電源として、繰り返して充放電が可能な二次電池の研究が進められている。代表的な二次電池としては、鉛蓄電池やアルカリ蓄電池、非水電解質二次電池等が知られている。

【0003】 上述したような二次電池の中でも特に、非水電解質二次電池であるリチウムイオン二次電池は、高出力、高エネルギー密度等の利点を有している。

【0004】 リチウムイオン二次電池は、少なくともリチウムイオンを可逆的に脱挿入可能な活物質を有する正極及び負極と、非水電解質とから構成されており、その充電反応は、正極においてリチウムイオンが電解液中にデインターラーションし、負極では負極活物質中にリチウムイオンがインターラーションすることによって進行する。逆に、放電する場合には、上記の逆反応が進行し、正極においては、リチウムイオンがインターラーションする。すなわち、正極からのリチウムイオンが負極活物質に入り出す反応を繰り返すことによって充放電を繰り返すことができる。

【0005】 現在、リチウムイオン二次電池の正極活物質としては、高エネルギー密度、電池電圧が高いこと等から、 $LiCoO_2$ 、 $LiNiO_2$ 、 $LiMn_2O_4$ 等が用

いられている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 ところで、リチウム複合酸化物を正極活物質に用い、炭素質材料を負極活物質として用いた非水電解液二次電池では、充放電中に正極と電解液との反応により発生したガスによる内圧上昇に起因して、電解液の漏出や電池の破損等の不具合が生ずる。

【0007】 このような不具合を解消するためには、電池容器内に空隙を設けることが必要であるが、空隙を設けるためには容器内に収容し得る活物質量を削減する必要があり、電池の見かけの体積エネルギー密度が低下してしまうという問題が新たに発生する。

【0008】 本発明は、かかる従来の実情に鑑みて提案されたものであり、電池容器内の空隙量をなるべく少なくして電池の見かけの体積エネルギー密度を確保しながら、内圧上昇による漏液や破損を回避し得る非水電解液二次電池を提供することを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、種々の検討を重ねたところ、オリビン型リチウムリン酸化物を正極活物質に用いることで、ガスの発生を抑制することができ、空隙量をこれまでよりも少ない方向に設定しても漏液や破損等の不具合が起ららないとの知見を得るに至った。

【0010】 本発明は、このようないしに基づいて完成されたものであり、オリビン型結晶構造を有し一般式 $Li_xFe_{1-x}M_yPO_4$ (ただし、MはMn、Cr、Co、Cu、Ni、V、Mo、Ti、Zn、Al、Ga、Mg、B、Nbの少なくとも1種以上を表し、 $0.05 \leq x \leq 1.2$ 、 $0 \leq y \leq 0.8$) で表される化合物を含む正極活物質を用いた正極と、負極と、電解液とが容器内に収納されてなり、上記電解液量を調整することにより、容器内に容量1Ah当たり0.14cc以上、3.3cc以下の空隙が設けられていることを特徴とするものである。

【0011】 上記オリビン型リチウムリン酸化物は、従来の正極活物質（例えば $LiCoO_2$ ）よりも電圧が低めに設定されており、しかも酸素原子（O）が隣原子（P）と強固に共有結合しているため、電解液との反応性が低く、ガスの発生量も少ない。

【0012】 したがって、正極活物質として上記オリビン型リチウムリン酸化物を採用することにより、空隙量をこれまでよりも少ない方向に設定することができ、体積エネルギー密度が向上される。このとき、電解液の漏出や電池の破損等の不具合が発生することもない。

【0013】

【発明の実施の形態】 以下、本発明を適用した非水電解液二次電池について、図面を参照しながら詳細に説明する。

【0014】非水電解液二次電池1は、図1に示すように、帯状を呈する正極材2と負極材3とが、セバレータ4を介して積層されかつ巻き状に複数回巻回された電池素子5が、非水電解液とともに電池缶6内に封入されている。

【0015】正極材2は、アルミニウム箔等からなる正極集電体7の両面に、リチウムを電気的に放出することが可能であり、かつ吸蔵することも可逆的に可能である正極活物質を含有する正極活物質層8が形成されている。正極材2には、一端近傍に正極リード9が取り付けられている。

【0016】正極活物質層8に含有される正極活物質としては、オリビン型結晶構造を有し、一般式 $Li_xFe_{1-y}M_yPO_4$ （ただし、MはMn、Cr、Co、Cu、Ni、V、Mo、Ti、Zn、Al、Ga、Mg、B、Nbの少なくとも1種以上を表し、 $0.05 \leq x \leq 1.2$ 、 $0 \leq y \leq 0.8$ である。）で表される化合物を単独で、又は他の材料と混合して使用する。

【0017】本例においては、後述する $LiFePO_4$ と炭素材料との複合体を正極活物質として使用する。

【0018】以下、 $Li_xFe_{1-y}M_yPO_4$ として $LiFePO_4$ を用い、これと炭素材料とからなる複合体を正極活物質として用いる場合について説明する。

【0019】 $LiFePO_4$ と炭素材料との複合体（以下、単に $LiFePO_4$ 炭素複合体と称して説明する。）は、 $LiFePO_4$ 粒子の表面に、当該 $LiFePO_4$ 粒子の粒径に比べて極めて小とされる粒径を有する炭素材料の粒子が多数個、付着してなるものである。炭素材料は導電性を有するので、炭素材料と $LiFePO_4$ とから構成される $LiFePO_4$ 炭素複合体は、例えば $LiFePO_4$ のみを正極活物質とした場合と比較すると電子伝導性に優れている。すなわち、 $LiFePO_4$ 炭素複合体は、 $LiFePO_4$ 粒子の表面に付着してなる炭素粒子により電子伝導性が向上するので、 $LiFePO_4$ 本来の容量が十分に引き出される。したがって、正極活物質として $LiFePO_4$ 炭素複合体を用いることにより、高電気容量を有する非水電解液二次電池1を実現できる。

【0020】 $LiFePO_4$ 炭素複合体における単位重量当たりの炭素含有量は、3重量%以上であることが好ましい。 $LiFePO_4$ 炭素複合体における単位重量当たりの炭素含有量が3重量%未満である場合、 $LiFePO_4$ 粒子の表面に付着している炭素粒子の量が十分でないため、電子伝導性向上の効果を十分に得ることができない虞がある。

【0021】 $LiFePO_4$ 炭素複合体を構成する炭素材料としては、ラマン分光法において、グラファイト（以下、Grと称する。）のラマンスペクトルの波数 $3400 \sim 1360 \text{ cm}^{-1}$ に出現する回折線に対する波数 $1570 \sim 1590 \text{ cm}^{-1}$ に出現する回折線の強度面積

比A（D/G）が0.3以上であるものを好適に用いることができる。

【0022】ここで、強度面積比A（D/G）は、ラマン分光法により測定された波数 $1570 \sim 1590 \text{ cm}^{-1}$ に出現するGピークと波数 $1340 \sim 1360 \text{ cm}^{-1}$ に出現するDピークとのバックグラウンドを含まないラマンスペクトル強度面積比A（D/G）と定義する。また、バックグラウンドを含まないとは、ノイズ部分は含まないことを意味する。

【0023】上述したように、Grのラマンスペクトルの数あるピークの中に波数 $1570 \sim 1590 \text{ cm}^{-1}$ に現れるGピークと波数 $1340 \sim 1360 \text{ cm}^{-1}$ に現れるDピークと呼ばれる2つのピークが観察される。このうち、Dピークは、本来Gピーク由来のピークではなく、構造が歪んで構造の対称性が低くなったときに現れるラマン不活性のピークである。それ故、Dピークは、Grの歪んだ構造の尺度となり、DピークとGピークとの強度面積A（D/G）は、Grのa軸方向結晶子サイズLaの逆数と直線的関係を有することが知られている。

【0024】このような炭素材料としては、具体的には、アセチレンブラック等の非晶質系炭素材料を好ましく用いることができる。

【0025】また、上述したような強度面積比A（D/G）が0.3以上である炭素材料は、例えば粉碎器で粉碎する等の処理を施すことで得ることができる。そして、粉碎時間を制御することにより、容易に任意のA（D/G）を有する炭素材料を得ることができる。

【0026】例えば、晶質炭素材である黒鉛は、遊星型ボールミル等の強力な粉碎器を用いて粉碎することで構造が容易に破壊されて非晶質化が進み、それにしたがって強度面積比A（D/G）は増大する。つまり、粉碎器の運転時間を制御することによって任意のA（D/G）、すなわち0.3以上である炭素材料を容易に得ることが可能となる。したがって、粉碎を施すことにより、炭素材料として晶質炭素系材料等も好ましく用いることができる。

【0027】また、 $LiFePO_4$ 炭素複合体の粉体密度は、 2.2 g/cm^3 以上であることが好ましい。

【0028】 $LiFePO_4$ 炭素複合体は、その粉体密度が 2.2 g/cm^3 以上となる程度に合成原料に対してミリングが施されると、十分に微小化されたものとなる。したがって、正極活物質の充填率が向上し、高電気容量を有する非水電解液二次電池1を実現できる。また、 $LiFePO_4$ 炭素複合体は、上記粉体密度を満たすように微小化されているので、 $LiFePO_4$ の比表面積も増大しているといえる。つまり、 $LiFePO_4$ と炭素材料との接触面積を十二分に確保することができ、電子伝導性を向上させることができるとなる。

【0029】 $LiFePO_4$ 炭素複合体の粉体密度が

2. 2 g/cm³未満である場合、LiFePO₄、炭素複合体は十分に圧縮されてないため、正極材2における活物質充填率の向上が図れない虞がある。

【0029】また、LiFePO₄、炭素複合体のブルナウアーエメットテラー（以下、BETと称する。）比表面積は、10. 3 m²/g以上であることが好ましい。LiFePO₄、炭素複合体のBET比表面積を10. 3 m²/g以上とすると、単位重量当たりにおけるLiFePO₄の比表面積を十分に大きいものとすることができ、LiFePO₄と炭素材料との接触面積を大きくすることができる。したがって、正極活物質の電子伝導性を確実に向上させることができる。

【0030】さらに、LiFePO₄、炭素複合体の1次粒径は、3. 1 μm以下であることが好ましい。LiFePO₄、炭素複合体の1次粒径を3. 1 μm以下とすることにより、単位重量当たりにおけるLiFePO₄の比表面積を十分に大きいものとすることができ、LiFePO₄と炭素材料との接触面積を大きくすることができる。したがって、正極活物質の電子伝導性を確実に向上させることができる。

【0031】なお、本例においては、上述したようにLiFePO₄と炭素材料の複合体を正極活物質として使用したが、これに限定されるものではない。本発明において、正極活物質には、LiFePO₄を単独で使用してもよく、またLiFePO₄以外であって一般式Li_xFe_{1-x}M_yPO₄（ただし、MはMn、Cr、Co、Cu、Ni、V、Mo、Ti、Zn、Al、Ga、Mg、B、Nbの少なくとも1種以上を表し、0. 05 ≤ x ≤ 1. 2、0 ≤ y ≤ 0. 8である。）で表される化合物を単独で、又は他の材料と混合して使用してもよい。このような化合物としては、例えばLi_{0. 2}Mn_{0. 8}PO₄、Li_{0. 2}Cr_{0. 8}PO₄、Li_{0. 2}Co_{0. 8}PO₄、Li_{0. 2}Cu_{0. 8}PO₄、Li_{0. 2}Ni_{0. 8}PO₄、Li_{0. 2}V_{0. 8}PO₄、Li_{0. 2}Mo_{0. 8}PO₄、Li_{0. 2}Ti_{0. 8}PO₄、Li_{0. 2}Zn_{0. 8}PO₄、Li_{0. 2}Al_{0. 8}PO₄、Li_{0. 2}Ga_{0. 8}PO₄、Li_{0. 2}Mg_{0. 8}PO₄、Li_{0. 2}B_{0. 8}PO₄、Li_{0. 2}Nb_{0. 8}PO₄が挙げられる。

【0032】正極活物質層に含有される結合剤としては、この種の非水電解液二次電池において正極活物質層の結合剤として通常用いられている公知の樹脂材料等を用いることができる。

【0033】負極材3は、ニッケル箔や銅箔等からなる負極集電体10の両面に負極活物質層11が形成されている。負極材3には、一端近傍に負極リード12が取り付けられている。

【0034】負極活物質層11は、負極活物質として、リチウムをドープ、脱ドープ可能な材料が用いられる。このリチウムをドープ、脱ドープ可能な負極活物質としては、金属リチウム、リチウム合金、リチウムがドープ

された導電性高分子、炭素質材料や金属酸化物などの層状化合物を用いることができる。この負極活物質層11に含有される結合剤としては、この種の非水電解液二次電池において負極活物質層の結合剤として通常用いられている公知の樹脂材料等を用いることができる。

【0035】非水電解液二次電池1は、負極材3の幅方向の端部の位置が正極材2の幅方向の端部の位置と同じか内側となった場合、その充電の際に負極材3の幅方向の両端部でリチウムイオンが、充放電反応を妨げる金属リチウムとなって析出する現象が生じる。このため、非水電解液二次電池1においては、負極材3が正極材2よりも幅広に形成される。この時、正極活物質に用いているLiFePO₄はLiCO₂等に比して充放電時に放電するLi量が少なく金属リチウムの析出量が抑えられるため、片側0. 05 mm以上大きければ析出した金属リチウムの影響を受けずに充放電が行われるとともに、0. 05 mm未満だと電池素子5形成時に巻ずれが生じた場合に、負極材3端部の位置が正極材2端部と同位置か内側に入ってしまう虞がある。また、片側2. 0 mm

10 よりも大きくすると電池反応に寄与しない負極活物質が増えることになりエネルギー密度が低下する。このため、負極材3は、図1に示す片側あたりの幅寸法の差tが0. 05 mm乃至0. 2 mmとなるように正極材2に比して幅広に形成されることが好ましい。

【0036】セバレータ4は、正極材2の正極活物質層8と、負極材3の負極活物質層11とを離間させるものであり、この種の非水電解液二次電池のセバレータとして通常用いられている公知の材料を用いることができる、例えばポリプロピレンなどの高分子フィルムが用いられる。また、セバレータ4は、リチウムイオン伝導度とエネルギー密度との関係から、その厚みができるだけ薄いことが必要である。具体的には、セバレータの厚みは例えば50 μm以下が適当である。

【0037】非水電解液二次電池1においては、図1に示すように、上述した正極材2と負極材3とがセバレータ4を介して積層され、かつ複数回巻回されて電池素子5が構成される。

【0038】非水電解液としては、非プロトン性非水溶媒に電解質を溶解させた溶液が用いられる。

40 【0039】非水溶媒としては、例えばプロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ビニレンカーボネート、ヤーブチルラクトン、スルホラン、1, 2-ジメトキシエタン、1, 2-ジエトキシエタン、2-メチルテトラヒドロフラン、3-メチル-1, 3-ジオキソラン、プロピオン酸メチル、酪酸メチル、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジプロピルカーボネート等を使用することができる。特に、電圧安定性の点からは、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ビニレンカーボネート等の環状カーボネート類、ジメチルカーボ

ボネット、ジエチルカーボネット、ジプロビルカーボネット等の鎖状カーボネット類を使用することが好ましい。また、このような非水溶媒は、1種類を単独で用いてもよいし、2種類以上を混合して用いてもよい。

【0040】また、非水溶媒に溶解させる電解質としては、例えば、LiPF₆、LiClO₄、LiAsF₆、LiBF₄、LiCF₃SO₃、LiN(CF₃SO₃)₂等のリチウム塩を使用することができる。これらのリチウム塩の中でも特に、LiPF₆、LiBF₄を使用することが好ましい。

【0041】電池缶6は、内面にニッケルメッキが施されてなり、上述した電池素子5と非水電解液とを封入するものである。

【0042】本発明では、上記非水電解液の注入量や電極幅を調整することで、電池缶6内の空隙量を調整するようしている。具体的には、空隙量を容量1Ah当たり0.14cc～3.3ccの範囲内に設定している。

【0043】オリビン型リチウムリン酸化物を正極活物質として用いた場合、反応によるガスの発生が少なく、空隙量を容量1Ah当たり0.14ccとこれまでよりも少ない方向に設定しても、バッファーとしての機能を果たす。ただし、空隙量が0.14cc未満になると、電解液の漏出や電池の破損を確実に回避することが難しくなる。

【0044】一方、空隙量が3.3ccを越えると、振動等の衝撃に弱くなり、また、電池の体積エネルギー密度の低下が顕著となり、上記オリビン型リチウムリン酸化物を正極活物質として用いる意義が薄れる。

【0045】次に、上述したような非水電解液二次電池1の製造方法について説明する。

【0046】非水電解液二次電池を作製するには、先*



【0053】合成原料であるリン酸第一鉄八水和物には、その合成工程上、ある程度のFe³⁺が含まれている。合成原料にFe³⁺が残存すると、焼成により3価のFe化合物が生成されるため、LiFePO₄、炭素複合体の単相合成が妨げられてしまう。このため、焼成前の合成原料に還元剤を添加し、焼成時に合成原料中に含まれているFe³⁺をFe²⁺に還元する必要がある。

【0054】しかし、還元剤によるFe³⁺のFe²⁺への還元能力には限界があり、合成原料中のFe³⁺の含有率が多すぎる場合、Fe³⁺が還元されきれずにLiFePO₄、炭素複合体中に残存してしまうことがある。

【0055】そこで、リン酸第一鉄八水和物中の鉄総量に対するFe³⁺の含有率を、61重量%以下とすることが好ましい。合成原料であるリン酸第一鉄八水和物中の鉄総量に対するFe³⁺の含有率を61重量%以下とあらかじめ制限することにより、焼成時においてFe³⁺を残

*す、正極活物質としてLiFePO₄と炭素材料との複合体を、以下に示す製造方法に従って合成する。

【0047】この正極活物質を合成するには、LiFePO₄の合成原料を混合し、ミリングを施し、焼成し、且つ上記の何れかの時点で炭素材料を添加する。LiFePO₄の合成原料としては、Li₂PO₄と、Fe₂(PO₄)₃、又はその水和物であるFe₂(PO₄)₃·nH₂O(ただし、nは水和数である。)とを用いる。

【0048】以下、合成原料として、リン酸リチウム(Li₂PO₄)と、下記に示すようにして合成されるリン酸第一鉄八水和物(Fe₂(PO₄)₃·8H₂O)とを用い、この合成原料に炭素材料を添加した後に種々の工程を行うことにより、LiFePO₄、炭素複合体を合成する場合について説明する。

【0049】まず、LiFePO₄の合成原料と炭素材料とを混合して混合物とする混合工程を行う。次いで、混合工程で得られた混合物にミリングを施すミリング工程を行う。次いで、ミリング工程でミリングを施した混合物を焼成する焼成工程を行う。

【0050】混合工程では、合成原料として、リン酸リチウムとリン酸第一鉄八水和物とを所定比で混合し、さらに炭素材料を添加して混合物とする。

【0051】合成原料として用いるリン酸第一鉄八水和物は、硫酸鉄七水和物(FeSO₄·7H₂O)を水に溶かしてなる水溶液に、リン酸水素二ナトリウム二水和物(2Na₂HPO₄·12H₂O)を添加し、所定の時間放置することにより合成される。リン酸第一鉄八水和物の合成反応は、下記化1に示す反応式で表される。

【0052】

【化1】

存させることなく、すなわちFe³⁺に起因する不純物を生成させることなく、LiFePO₄、炭素複合体の単相合成を確実に行うことができる。

【0056】なお、リン酸第一鉄八水和物を生成する際の放置時間が長いほど、生成物中のFe³⁺の含有率が多くなるので、放置時間を所定の時間に制御することにより、任意のFe³⁺の含有率を有するリン酸第一鉄八水和物を生成させることができる。また、リン酸第一鉄八水和物中の鉄総量に対するFe³⁺の含有率は、メスバウア測定法により測定することができる。

【0057】また、合成原料に添加される炭素材料は、合成原料のリン酸第一鉄八水和物中に含まれるFe³⁺が大気中の酸素や焼成等によりFe³⁺に酸化されたとしても、焼成時にFe³⁺をFe²⁺に還元する還元剤として働く。したがって、合成原料にFe³⁺が残存していたとしても、不純物の生成が防止され、LiFePO₄、炭素複

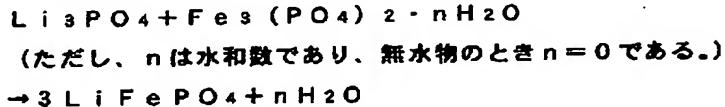
合体の単相合成が可能となる。さらに、炭素材料は、合成原料に含まれるFe²⁺のFe³⁺への酸化を防止する酸化防止剤として働く。すなわち、炭素材料は、焼成前又は焼成時において大気中及び焼成炉内に存在する酸素により、Fe²⁺がFe³⁺へ酸化されてしまうことを防止する。

【0058】すなわち、炭素材料は、上述したように正極活物質の電子伝導性を向上させる導電材としての働きをするとともに、還元剤及び酸化防止剤として働く。なお、この炭素材料は、LiFePO₄、炭素複合体の構成要素となるので、LiFePO₄、炭素複合体の合成後に除去する必要がない。従って、LiFePO₄、炭素複合体の製造が効率化される。

【0059】なお、LiFePO₄、炭素複合体の単位重量あたりの炭素含有量は、3重量%以上とすることが好ましい。LiFePO₄、炭素複合体の単位重量あたりの炭素含有量を3重量%以上とすることにより、LiFePO₄が本来有する容量及びサイクル特性を十分に引き出すことが可能となる。

【0060】ミリング工程では、混合工程で得られた混合物に、粉碎・混合同時にうるミリングを施す。本発明におけるミリングとは、ボールミルを用いた強力な粉碎・混合をいう。また、ボールミルとしては、例えば遊星型ボールミル、シェイカー型ボールミル、メカノフュージョン等を好適に用いることができる。

【0061】混合工程で得られた混合物にミリングを施すことにより、合成原料及び炭素材料を均一に混合することができる。また、ミリングを施すことにより合成原料を微細化すると、合成原料の比表面積を増大させることができ。したがって、原料同士の接触点が増大し、引き続く焼成工程における合成反応を速やかに進行することが可能となる。



【0068】上記化2に示す反応式から明らかなように、合成原料としてFe₃(PO₄)₂を用いた場合、副生成物が生じない。また、Fe₃(PO₄)₂・nH₂Oを用いた場合、副生成物として無毒である水のみが生じる。

【0069】ところで、従来は合成原料として炭酸リチウム



【0071】上記化3に示す反応式から明らかなように、従来のLiFePO₄の合成方法では、焼成時に有毒なアンモニアや酢酸等の副生成物が生じていた。このため、これら有毒な副生成物を処理するための大規模な集氣装置等の設備が必要となり、製造コスト上昇の原因

* 【0062】また、合成原料を含有する混合物にミリングを施すことにより、粒子径3μm以上の粒子の粒度分布が体積基準の積算頻度にして22%以下となるように規定することが好ましい。合成原料の粒度分布を上記範囲と規定しているので、合成原料は、表面積として、合成反応に十分な表面活性を得ることができる広さを有している。したがって、焼成温度が例えば600°Cという合成原料の融点以下という低い温度であっても、反応効率が良好であり、LiFePO₄、炭素複合体の単相合成を確実に行うこと可能となる。

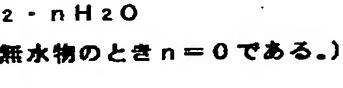
【0063】また、LiFePO₄、炭素複合体の粉体密度が2.2g/cm³以上となるように、ミリングを施すことが好ましい。上記粉体密度となるように合成原料を微小化することにより、LiFePO₄の比表面積を大きくすることができる。これにより、LiFePO₄と炭素材料との接触面積を大きくすることができ、正極活物質の電子伝導性を向上させることができ、可能となる。

【0064】したがって、合成原料を含有する混合物にミリングを施すことにより、高容量である非水電解液二次電池1を実現する正極活物質を製造することができる。

【0065】焼成工程では、ミリング工程でミリングを施した混合物を焼成する。混合物を焼成することにより、リン酸リチウムとリン酸第一鉄八水和物とを反応させ、LiFePO₄を合成する。

【0066】LiFePO₄の合成反応は、下記化2に示す反応式で表される。なお、下記化3に示す反応式においては、Li₃PO₄と、Fe₃(PO₄)₂又はその水和物であるFe₃(PO₄)₂・nH₂O(ただし、nは水和数である。)とを反応させた場合を示す。

【0067】
* 【化2】



※ウム、リン酸二水素アンモニウム及び酢酸鉄(II)を所定比で混合し、焼成し、下記化3に示す反応によってLiFePO₄を合成していた。

【0070】
【化3】

となっていた。また、これらの副生成物が大量に生じるため、LiFePO₄の収率が低下していた。

【0072】非水電解液二次電池1においては、合成原料としてLi₃PO₄と、Fe₃(PO₄)₂又はその水和物であるFe₃(PO₄)₂・nH₂O(ただし、nは水和

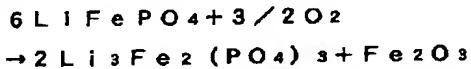
数である。)とを用いているので、有毒な副生成物が生じることなく、目的物質であるLiFePO₄を得られる。言い換えると、従来の製造方法に比べて、焼成時における安全性が著しく向上する。また、従来では有毒な副生成物を処理するために大規模な処理設備が必要だったが、副生成物が無毒である水なので、処理工程を大幅に簡略化でき、処理設備を縮小できる。したがって、従来の副生成物であるアンモニア等を処理する際に比べて、製造コストを大幅に削減することができる。さらにまた、上記化2に示す反応式から明らかのように、副生成物の生成が少量であるので、LiFePO₄の収率を大幅に向上させることができる。

【0073】混合物の焼成を行う際の焼成温度は、上記の合成方法により400°C~900°Cとすることが可能であるが、電池性能を考慮すると、600°C程度とすることが好ましい。焼成温度が400°C未満であると、化学反応及び結晶化が十分に進まず、合成原料であるLi_{1-x}PO₄等の不純物相が存在し、均一なLiFePO₄を得られない虞がある。一方、焼成温度が900°Cを上回ると、結晶化が過剰に進行してLiFePO₄の粒子が大きくなり、LiFePO₄と炭素材料との接触面積が減少し、電子伝導性が下がるため、十分な放電容量を得られない虞がある。

【0074】焼成時において、合成されたLiFePO₄、炭素複合体中のFeは2価の状態である。このため、合成温度である600°C程度の温度においては、LiFePO₄、炭素複合体中のFeは、焼成雰囲気中の酸素によって下記化4に示す反応式によりFe³⁺にすみやかに酸化されてしまう。これに起因して、3価のFe化合物等の不純物が生成され、LiFePO₄、炭素複合体の単相合成が妨げられてしまう。

【0075】

【化4】



【0076】そこで、焼成雰囲気として窒素、アルゴン等の不活性ガス又は水素や一酸化炭素等の還元性ガスを用いるとともに、焼成雰囲気中の酸素濃度を、LiFePO₄、炭素複合体中のFeが酸化されない範囲、すなわち1012体積ppm以下とすることが好ましい。焼成雰囲気中の酸素濃度を、1012体積ppm以下とすることにより、600°C程度の合成温度においてもFeの酸化を防止し、LiFePO₄、炭素複合体の単相合成を確実に行うことが可能となる。

【0077】焼成雰囲気中の酸素濃度が1012体積ppmよりも高い場合には、焼成雰囲気中の酸素量が多すぎるため、LiFePO₄、炭素複合体中のFeがFe³⁺に酸化されてしまい、これに起因して不純物が生成してしまうため、LiFePO₄、炭素複合体の単相合成が妨

げられてしまう虞がある。

【0078】焼成後のLiFePO₄、炭素複合体の取り出しについては、焼成後のLiFePO₄、炭素複合体の取り出し温度、すなわちLiFePO₄、炭素複合体を大気中に暴露する際のLiFePO₄、炭素複合体の温度は305°C以下とすることが好ましい。また、焼成後のLiFePO₄、炭素複合体の取り出し温度を204°C以下とすることがより好ましい。LiFePO₄、炭素複合体の取り出し温度を305°C以下とすることにより、焼成後のLiFePO₄、炭素複合体中のFeが大気中の酸素により酸化され、不純物が生成されることを防止できる。

【0079】焼成後にLiFePO₄、炭素複合体を十分に冷却しない状態で取り出した場合、LiFePO₄、炭素複合体中のFeが大気中の酸素により酸化され、不純物が生成される虞がある。しかしながら、あまり低い温度までLiFePO₄、炭素複合体を冷却したのでは、作業効率の低下を招く虞がある。

【0080】したがって、焼成後のLiFePO₄、炭素複合体の取り出し温度を305°C以下とすることにより、焼成後のLiFePO₄、炭素複合体中のFeが大気中の酸素により酸化されて不純物が生成されることを防止するとともに、作業効率も維持することが可能となり、電池特性として好ましい特性を有するLiFePO₄、炭素複合体を効率よく合成することができる。

【0081】なお、焼成後のLiFePO₄、炭素複合体の冷却は焼成炉内で行うが、このときの冷却方法は、自然冷却でも良く、また、強制冷却でも良い。ただし、冷却時間の短縮、すなわち、作業効率を考慮した場合には、強制冷却することが好ましい。そして、強制冷却する場合には、焼成炉内を上述した酸素濃度、すなわち1012体積ppm以下とするように酸素と不活性ガスとの混合ガス、又は不活性ガスのみを焼成炉内に供給すれば良い。

【0082】上記においては、ミリングを施す前に炭素材料の添加を行っているが、炭素材料の添加は、ミリング後または焼成後に行うことも可能である。

【0083】ただし、炭素材料を焼成後に添加する場合、焼成時の還元効果、及び酸化防止効果を得ることはできず、導電性向上効果のみのために用いるという条件が付く。したがって、炭素材料を焼成後に添加する場合、他の手段によりFe³⁺の残存を防止することが必要となる。

【0084】また、炭素材料を焼成後に添加する場合、焼成により合成された生成物はLiFePO₄、炭素複合体ではなく、LiFePO₄である。そこで、焼成により合成されたLiFePO₄に炭素材料を添加した後、再度ミリングを施す。ミリングを再度行うことにより、添加した炭素材料は微細化され、LiFePO₄の表面に付着しやすくなる。また、ミリングを再度行うことにより

より、 LiFePO_4 と炭素材料とが十分に混合されるので、微細化された炭素材料を LiFePO_4 の表面に均一に付着させることができる。したがって、焼成後に炭素材料を添加した場合においても、ミリングを施す前に炭素材料を添加した場合と同様の生成物、すなわち LiFePO_4 炭素複合体を得ることが可能であり、また、上述した同様の効果を得ることが可能である。

【0085】上述のようにして得られた LiFePO_4 、炭素複合体を正極活物質として用いた非水電解液二次電池1は、例えば次のようにして製造される。

【0086】正極材2としては、まず、正極活物質となる LiFePO_4 、炭素複合体と結着剤とを溶媒中に分散させてスラリーの正極合剤を調製する。次に、得られた正極合剤を正極集電体7上に均一に塗布し、乾燥させて正極活物質層8を形成することにより正極材2が作製される。上記正極合剤の結着剤としては、公知の結着剤を用いることができるほか、上記正極合剤に公知の添加剤等を添加することができる。

【0087】なお、本例においては、上述したように LiFePO_4 と炭素材料の複合体を正極活物質として使用したが、本発明はこれに限定されるものではない。本発明において、正極活物質には、 LiFePO_4 を単独で使用してもよく、また LiFePO_4 以外であって、オリビン型結晶構造を有する一般式 $\text{Li}_{1-x}\text{Fe}_{1-x}\text{M}_x\text{PO}_4$ （ただし、MはMn、Cr、Co、Cu、Ni、V、Mo、Ti、Zn、Al、Ga、Mg、B、Nbの少なくとも1種以上を表し、 $0.05 \leq x \leq 1.2$ 、 $0 \leq y \leq 0.8$ である。）で表される化合物を単独で、又は他の材料と混合して使用してもよい。このような化合物としては、例えば $\text{LiFe}_{0.2}\text{Mn}_{0.8}\text{PO}_4$ 、 $\text{LiFe}_{0.2}\text{Cr}_{0.8}\text{PO}_4$ 、 $\text{LiFe}_{0.2}\text{Co}_{0.8}\text{PO}_4$ 、 $\text{LiFe}_{0.2}\text{Cu}_{0.8}\text{PO}_4$ 、 $\text{LiFe}_{0.2}\text{Ni}_{0.8}\text{PO}_4$ 、 $\text{LiFe}_{0.2}\text{V}_{0.7}\text{PO}_4$ 、 $\text{LiFe}_{0.2}\text{Mo}_{0.7}\text{PO}_4$ 、 $\text{LiFe}_{0.2}\text{Ti}_{0.7}\text{PO}_4$ 、 $\text{LiFe}_{0.2}\text{Zn}_{0.7}\text{PO}_4$ 、 $\text{LiFe}_{0.2}\text{Al}_{0.7}\text{PO}_4$ 、 $\text{LiFe}_{0.2}\text{Ga}_{0.7}\text{PO}_4$ 、 $\text{LiFe}_{0.2}\text{Mg}_{0.7}\text{PO}_4$ 、 $\text{LiFe}_{0.2}\text{B}_{0.7}\text{PO}_4$ 、 $\text{LiFe}_{0.2}\text{Nb}_{0.7}\text{PO}_4$ が挙げられる。

【0088】負極材3としては、まず、負極活物質と結着剤とを溶媒中に分散させてスラリーの負極合剤を調製する。次に、得られた負極合剤を負極集電体上に均一に塗布し、乾燥させて負極活物質層を形成することにより負極材3が作製される。上記負極合剤の結着剤としては、公知の結着剤を用いることができるほか、上記負極合剤に公知の添加剤等を添加することができる。

【0089】正極材2と負極材3とは、正極材2に比して負極材3の方が幅方向の寸法を大きく、好ましくは 0.05 mm 乃至 2.0 mm 幅広に形成される。

【0090】この様にして得られた正極材2と負極材3とを、間にセバレータ4を配して積層し、複数回巻回し、電池素子5を作製する。

【0091】非水電解液は、電解質塩を非水溶媒中に溶解することにより調製される。

【0092】そして、電池缶6内に絶縁板13を介して電池素子5を収容し、非水電解液を注入する。その後、ガスケット14を介して蓋体15と安全弁装置16を電池缶6にかしめ付けることにより非水電解液二次電池1が完成する。

【0093】このとき、電池缶6内に注入する非水電解液の注入量や電極幅を調整し、電池缶6内に残存する空隙の量が上記範囲（1Ah当たり $0.14\text{ cc} \sim 3.3\text{ cc}$ ）となるようにする。

【0094】

【実施例】以下、本発明の具体的な実施例について、実験結果に基づいて説明する。

【0095】実施例1

まず、正極活物質として、リチウムリン酸化物（ LiFePO_4 ）を以下の条件で作製した。リン酸リチウムとリン酸化鉄（II）、八水和物をリチウムと鉄の元素比率が $1:1$ になるよう混合し、ケッテンブラック粉末を焼成物全体の 10% となるように添加して混合試料とした。そして、この混合試料をアルミナ製容器に投入し、試料/アルミナボール重置比率 50% 、回転速度 250 rpm 、運転時間 10 時間 という条件で遊星型ボールミルによりミリングを行った。その後、セラミックるつぼ中で窒素雰囲気中の電気炉にて 600°C で 5 時間 焼成を行い LiFePO_4 を得た。

【0096】上述したようにして得た LiFePO_4 を正極活物質として用い、 LiFePO_4 と、バインダーとしてフッ素樹脂粉末であるポリフッ化ビニリデンとの

重量比が $95:5$ となる割合で混合して正極合剤を調整した後、この正極合材を溶剤N-メチルピロリドンに分散させてスラリー状にした。そして、この正極合剤スラリーを正極集電体となる厚さ $20\text{ }\mu\text{m}$ 、幅 56 mm の帯状のアルミニウム箔の両面に均一に塗布して乾燥させた。乾燥後、ローラプレス機により圧縮成型して帯状の正極材を作製した。

【0097】次に、粉碎したピッチコーカスを負極活物質として用い、このピッチコーカスと、バインダーであるポリフッ化ビニリデンとの重量比が $90:10$ となる

40 ように混合して負極合剤を調整した後、この負極合剤を溶剤であるN-メチルピロリドンに分散させてスラリー状にした。そして、負極合剤スラリーを負極集電体となる厚さ $10\text{ }\mu\text{m}$ 、幅 58 mm の帯状の銅箔の両面に均一に塗布して乾燥させた。乾燥後、正極材と同様にローラプレス機により圧縮成型して、帯状の負極材を作製した。

【0098】上述したように作製された正極材と負極材とを、厚さ $25\text{ }\mu\text{m}$ の微孔性ポリプロピレンからなる一対のセバレータを介して積層、負極材、セバレータ、正極材、セバレータの順で順次積層し、具体的には渦巻き

状に複数回巻回して電池素子を作製した。

【0099】そして、上述したように作製された電池素子の上下面に絶縁板を配設した後、電池缶内に収納し、電池素子の正極材に正極リードを取り付け、この正極リードを正極材から導出して蓋体に溶接した。さらに、負極材に負極リードを取り付け、この負極リードを負極材から導出して電池缶に溶接した。そして、この電池缶内に六フッ化リン酸リチウムを1モル／1溶解した炭酸プロピレン(PC)と、ジメチルカルボネート(DMC)とを混合(PC:DMC=1:1)して得た電解液を正極材、負極材及びセバレータが十分濡れるまで注入した。

【0100】この電解液の注入量を4.1mlとし、電池内空隙容積を0.2mlとした。

【0101】そして、電池缶にガスケットを介して蓋体をかしめて封口した。安全弁には、約5気圧で遮断するものを用いた。

【0102】得られた電池の電池容量は1.4Ahであり、したがって、1Ah換算の空隙は、0.14ccと*

	比較例1	比較例2	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	比較例3
注液量(ml)	4.3	4.2	4.1	4.0	3.3	3.5	3.0
電池内空隙容積(cc)	0	0.1	0.2	0.3	1.0	3.5	4.0
電池体積に対する割合(%)	—	0.6	1.2	1.8	8.0	21.2	24.2
素子部体積に対する割合(%)	—	0.7	1.4	2.1	7.1	31.8	36.1
10サイクル後の弁の状態	変形	変形	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし
10サイクル後60日保存の弁の状態	弁作動	変形	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし
振動試験後のリードの状態	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし	切断部発生
1Ah換算の空隙(cc)	0	0.07	0.14	0.21	0.71	3.22	3.68
評価	×	×	○	○	○	○	×

【0108】空隙の少ない比較例1、2では、弁の変形が発生しているが、1Ah換算空隙量を0.14以上とした各実施例では、このような変形は発生していない。

【0109】ただし、1Ah換算空隙量が3.3ccを越える比較例3では、リードに切断部が見られた。缶内に空隙を設けすぎると、振動等の衝撃に対して弱くなるので好ましくない。

【0110】以上の実験結果より、1Ah換算空隙量は、0.14cc～3.3ccの範囲内とすることが好ましいと言える。

【0111】さらに、以下に示す実施例5乃至実施例18の電池セルを作製し、先の各実施例と同様に評価した。

【0112】実施例5

LiFePO₄に代えて正極活物質にLiFe_{0.2}Mn_{0.8}PO₄を使用した以外は実施例1の電池セルと同じ条件で作製した。

【0113】実施例6

LiFePO₄に代えて正極活物質にLiFe_{0.2}Cr_{0.8}PO₄を使用した以外は実施例1の電池セルと同じ条件で作製した。

* いうことになる。

【0103】実施例2、3及び比較例1、2

電解液の注入量を変え、1Ah当たりの空隙量を表1に示すように変えて各電池を作製した。

【0104】実施例4及び比較例3

正極集電体の幅を43mm、負極集電体の幅を45mmに減少させ、またセバレータの幅を47mmとし、他は実施例1と同様にして電池を作製した。

【0105】非水電解液の注入量は、3ml(比較例3)～3.5ml(実施例4)であり、電池容量は1.1Ahである。

【0106】これら電池について、10サイクル後の弁の状態を調べ、さらには振動試験を行った。振動試験における振動条件は、振動加速度3.0G、振動時間25時間とし、試料数各1サンプルとした。結果を表1に示す。

【0107】

【表1】

件で作製した。

【0114】実施例7

LiFePO₄に代えて正極活物質にLiFe_{0.2}Co_{0.8}PO₄を使用した以外は実施例1の電池セルと同じ条件で作製した。

【0115】実施例8

LiFePO₄に代えて正極活物質にLiFe_{0.2}Cu_{0.8}PO₄を使用した以外は実施例1の電池セルと同じ条件で作製した。

【0116】実施例9

LiFePO₄に代えて正極活物質にLiFe_{0.2}Ni_{0.8}PO₄を使用した以外は実施例1の電池セルと同じ条件で作製した。

【0117】実施例10

LiFePO₄に代えて正極活物質にLiFe_{0.2}V_{0.7}PO₄を使用した以外は実施例1の電池セルと同じ条件で作製した。

【0118】実施例11

LiFePO₄に代えて正極活物質にLiFe_{0.2}Mo_{0.8}PO₄を使用した以外は実施例1の電池セルと同じ条件で作製した。

条件で作製した。

【0119】実施例12

LiFePO_4 に代えて正極活物質に $\text{LiFe}_{0.2}\text{Ti}_{0.7}\text{PO}_4$ を使用した以外は実施例1の電池セルと同じ条件で作製した。

【0120】実施例13

LiFePO_4 に代えて正極活物質に $\text{LiFe}_{0.2}\text{Zn}_{0.7}\text{PO}_4$ を使用した以外は実施例1の電池セルと同じ条件で作製した。

【0121】実施例14

LiFePO_4 に代えて正極活物質に $\text{LiFe}_{0.2}\text{Al}_{0.7}\text{PO}_4$ を使用した以外は実施例1の電池セルと同じ条件で作製した。

【0122】実施例15

LiFePO_4 に代えて正極活物質に $\text{LiFe}_{0.2}\text{Ga}_{0.7}\text{PO}_4$ を使用した以外は実施例1の電池セルと同じ条件で作製した。

【0123】実施例16

LiFePO_4 に代えて正極活物質に $\text{LiFe}_{0.2}\text{Mg}_{0.7}\text{PO}_4$ を使用した以外は実施例1の電池セルと同じ条件で作製した。

【0124】実施例17

LiFePO_4 に代えて正極活物質に $\text{LiFe}_{0.2}\text{B}_{0.7}\text{PO}_4$ を使用した以外は実施例1の電池セルと同じ条件で作製した。

【0125】実施例18

LiFePO_4 に代えて正極活物質に $\text{LiFe}_{0.2}\text{Nb}_{0.7}\text{PO}_4$ を使用した以外は実施例1の電池セルと同じ条件で作製した。

【0126】これら各実施例電池においても、10サイクル後に弁の変形が発生することなく、また、振動試験後のリードの状態も変化がなかった。

【0127】なお、上記実施例の説明では、外観形状が円筒型であり、横層巻回型の電池素子を収納した非水電解液二次電池に適用した例について述べたが、これに限定されることはなく、例えば直方体形状の角形の電池等にも適用可能であることは言うまでもない。

【0128】

【発明の効果】以上、詳細に説明したように、本発明によれば、正極活物質に、オリビン型リチウムリン酸化物を用い、1Ah当たりの空隙量を所定の範囲に設定しているので、電池容器内の空隙量をなるべく少なくして電池の見かけの体積エネルギー密度を確保しながら、内圧上昇による漏液や破損を回避することができる。また、振動等に対する強度も十分に確保することが可能である。

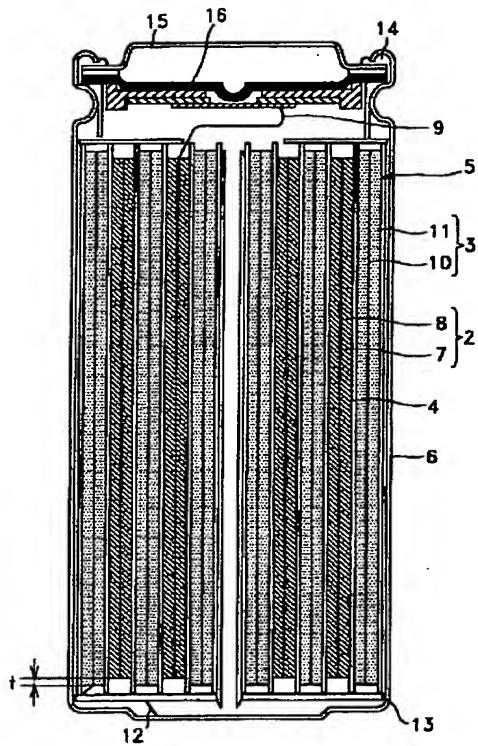
【図面の簡単な説明】

【図1】非水電解液二次電池を一部破断して示す断面図である。

【符号の説明】

1 非水電解液二次電池、2 正極材、3 負極材、4 セパレータ、5 電池素子

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 久山 純司

東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニ
ー株式会社内

(72)発明者 福嶋 弦

東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニ
ー株式会社内

F ターム(参考) 5H029 AJ12 AJ15 AK03 AL02 AL06
AL12 AL16 AM02 AM03 AM04
AM05 AM07 BJ02 BJ12 BJ14
CJ07 DJ02 DJ04 DJ08 EJ04
HJ01 HJ02
5H050 AA15 AA20 BA16 BA17 CA07
CB02 CB07 CB12 CB20 DA10
EA08 FA05 GA09 HA01 HA02

BEST AVAILABLE COPY